

УДК 547.642 814 816:541.14

СИНТЕЗ И ФОТОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ СПИРОПИРАНОВ, СОДЕРЖАЩИХ БЕНЗОПИРАНОНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

© 2008 г. О.Г. Николаева¹, Е.Б. Гаева¹, Е.Н. Шепеленко², А.В. Цуканов²,
А.В. Метелица¹, Б.С. Лукьянов¹, А.Д. Дубонос², В.А. Брень¹,
академик В.И. Минкин^{1,2}

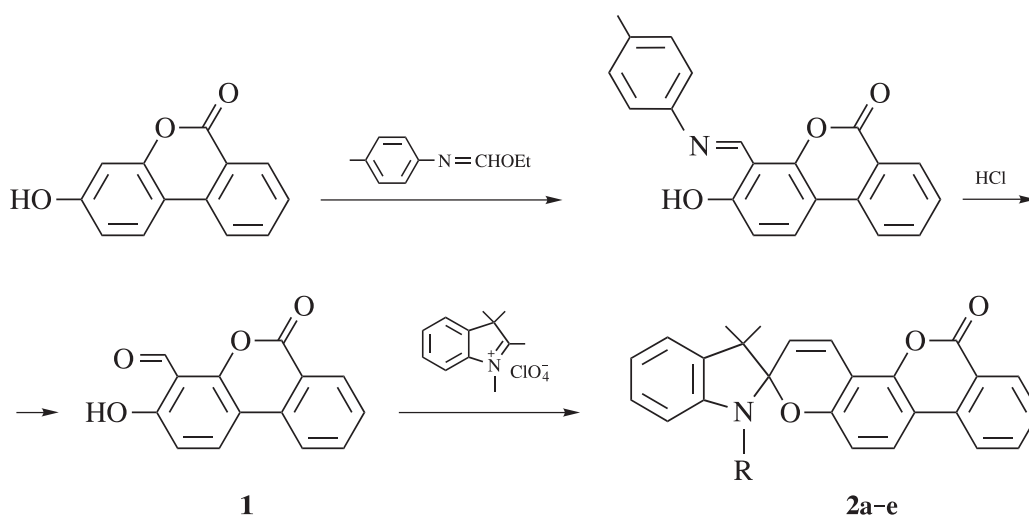
Синтезированы новые спиропираны индолинового ряда, содержащие в хроменовой части молекулы бензопирановый фрагмент. Их растворы в толуоле или этаноле при комнатной температуре проявляют фотохромные свойства – при облучении светом с длиной волны 365 нм происходит образование мероцианиновой формы. Время термической релаксации в исходную спироформу существенно увеличивается с ростом полярности растворителя.

Ранее мы сообщали о синтезе некоторых представителей индолиновых спиропиранов кумаринового ряда [1, 2]. С целью изучения влияния бензаннелирования в кумариновом фрагменте на фотохромизм и спектральные характеристики спироциклических систем были синтезированы новые спирособъединения индолинового ряда и изучены их спектральные и фотохромные свойства.

3-Гидрокси-6-оксо-6Н-бензо[с]хромен-4-карбальдегид **1** синтезировали конденсацией 3-гидро-

кси-6-оксо-6Н-бензо[с]хромена с этил-N-пара-толилимидоформиатом, который образуется *in situ* при взаимодействии пара-толуидина с этилортоформиатом, и последующим гидролизом образовавшегося 4-метилфенилимина 3-гидрокси-6-оксо-6Н-бензо[с]хромен-4-карбальдегида разбавленной соляной кислотой (схема I). Спиропираны **2a–e** получены конденсацией альдегида **1** с соответствующими перхлоратами 3Н-индоленилия в присутствии триэтиламина.

Схема I



R = Me (**a**), Et (**б**), C₈H₁₇ (**в**),
Prⁱ (**г**), CH₂Ph (**д**), (CH₂)₂OH (**е**)

¹ НИИ физической и органической химии Южного федерального университета, Ростов-на-Дону.

² Южный научный центр Российской академии наук, Ростов-на-Дону.

Таблица 1. Спектральные характеристики спиропиранов **2a–e** в толуоле; $T = 293\text{ K}$, $\lambda_{\text{обл.}} = 365\text{ нм}$

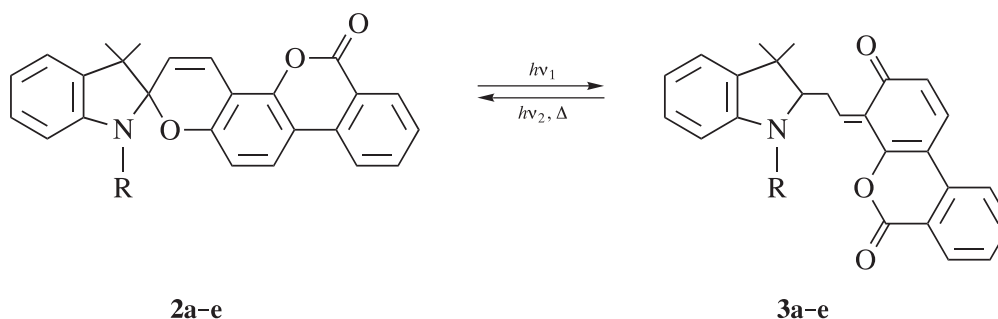
Соед.	Спироформа		Мероцианиновая форма			
	λ_{max} , нм	$\epsilon_{\lambda_{\text{max}}}$, моль $\cdot$ л $^{-1}$ $\cdot$ см $^{-1}$	λ_{max1} , нм	λ_{max2} , нм	λ_{max3} , нм	τ , с
2a	336	10550	403	592	631	16,3
2б	338	10600	405	592	630	16,0
2в	339	10200	405	593	630	16,1
2г	339	10300	405	592	628	17,7
2д	338	12700	406	595	635	3,8
2е	335	9700	405	–	609	15,4

Таблица 2. Спектральные характеристики спиропиранов **2a–e** в этаноле; $T = 293\text{ K}$, $\lambda_{\text{обл.}} = 365\text{ нм}$

Соед.	Спироформа	Мероцианиновая форма			
	λ_{max} , нм	λ_{max1} , нм	λ_{max2} , нм	λ_{max3} , нм	τ , с
2a	343	326	396	573	565,3
2б	343	325	396	572	563,7
2в	342	326	396	576	514,0
2г	343	328	396	576	454,4
2д	341	–	398	582	40,8
2е	342	326	395	571	618,0

В ИК-спектрах спиропиранов **2a–e** наблюдаются характерные полосы колебаний $\text{C}=\text{C}$ связи пиранового цикла ($1600\text{--}1630\text{ см}^{-1}$), а также полосы колебаний карбонильных групп кумаринового фрагмента в области $1720\text{--}1740\text{ см}^{-1}$. В спектрах ЯМР ^1H два синглетных сигнала от неэквивалентных геминальных групп CH_3 в области 1,15–1,75 м.д. указывают на циклическую структуру этих соединений. Дублетный сигнал протона 3' пиранового цикла с константой спин-спинового взаимодействия $J = 9,7\text{--}10,7\text{ Гц}$ соответствует дисконфигурации винильного фрагмента.

Электронные спектры поглощения соединений **2a–e** в толуоле имеют максимумы в области $295\text{--}355\text{ нм}$, причем спектральные характеристики практически не зависят от вида заместителя в N-гетарильном фрагменте (табл. 1). При облучении толуольных и этанольных растворов индолиноспиропиранов **2a–e** светом $\lambda_{\text{обл.}} = 365\text{ нм}$ при 293 K наблюдается фотоокрашивание, связанное с образованием мероцианиновых изомеров **3a–e** (схема II, табл. 1, 2, рис. 1).

Схема II


После прекращения облучения происходит постепенное обесцвечивание растворов вследствие

релаксационных процессов. Время термической релаксации для индолиноспиропиранов **2** увели-

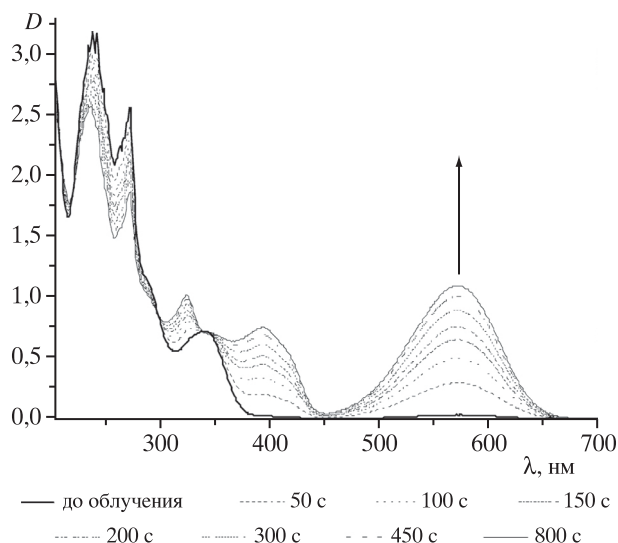


Рис. 1. Электронные спектры поглощения спиропирана 2б в этаноле до и во время облучения, $C = 6,75 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $\lambda_{\text{обл.}} = 365$ нм

чивается при переходе от N-бензильного заместителя к N-алкильным, причем в этаноле оно в 10–50 раз больше, чем в толуольных растворах (табл. 1, 2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения соединений **2а–е** получали на спектрофотометре Specord M-40. Облучение растворов проводили ртутной лампой ДРШ-250 с набором сменных фильтров. ИК-спектры в вазелиновом масле записывали на приборе Specord 75IR, а спектры ЯМР ^1H – на приборе Varian Unity-300 (300 МГц) в CDCl_3 . В качестве внутреннего стандарта использовали остаточный сигнал CHCl_3 (δ 7,25 м.д.).

3-Гидрокси-6-оксо-6Н-бензо[с]хромен-4-карбальдегид 1. К раствору 5 г (15 ммоль) 4-метилфенилимина 3-гидрокси-6-оксо-6Н-бензо[с]хромен-4-карбальдегида в 100 мл диоксана добавляли при нагревании 100 мл соляной кислоты (15%). Реакционную смесь кипятили 10 мин, охлаждали и разбавляли водой (500 мл). Выпавший осадок отфильтровывали, высушивали и перекристаллизовывали из ацетона. Выход 78%, т. пл. 232–233 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1740, 1640, 1600. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 6,96–8,40 м (6Н, Ar); 10,68 с (1Н, CHO); 12,16 с (1Н, OH). Найдено, мас. %: С 70,13; Н 3,40. $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$. Вычислено, мас. %: С 70,00; Н 3,36.

Общая методика получения спиропиранов 2а–е. К раствору 1,1 ммоль 3-гидрокси-6-оксо-

6Н-бензо[с]хромен-4-карбальдегида **1** и 1 ммоль соответствующего перхлората 2,3,3-триметил-индолениля в 2-пропаноле прибавляли при нагревании 0,1 мл (0,7 ммоль) триэтиламина. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 2–3 ч, охлаждали, выливали в воду и несколько раз экстрагировали хлороформом. Хлороформенный слой сушили над CaCl_2 и упаривали до объема 10–15 мл. Остаток хроматографировали на Al_2O_3 (элюент – хлороформ) и перекристаллизовывали из изопропанола.

1',3',3'-Триметил-6-оксоспиро(2Н-1,5-диоксахризен-2,2'-индолин) 2а. Выход 38%. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1730, 1610. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1,16, 1,28 оба с (6Н, гем 2CH_3); 2,62 с (3Н, NCH_3); 5,83 д (J 10,3 Гц, 1Н, H^3); 6,57–8,42 м (11Н, Ar + H^4). Найдено, мас. %: С 79,06; Н 5,30; N 3,53. $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}_3$. Вычислено, мас. %: С 78,97; Н 5,35; N 3,54.

1'-Этил-3',3'-диметил-6-оксоспиро(2Н-1,5-диоксахризен-2,2'-индолин) 2б. Выход 38%, т. пл. 146–147 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1730, 1620, 1610. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1,15–1,32 м (9Н, 3CH_3); 3,21–3,41 м (2Н, CH_2); 5,82 д (J 10,5 Гц, 1Н, H^3); 6,56–8,38 м (11Н, Ar + H^4). Найдено, мас. %: С 79,11; Н 5,65; N 3,57. $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{NO}_3$. Вычислено, мас. %: С 79,20; Н 5,66; N 3,42.

1'-Октил-3',3'-диметил-6-оксоспиро(2Н-1,5-диоксахризен-2,2'-индолин) 2в. Выход 51%, т. пл. 105–106 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1720, 1600. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1,15–1,37 м (21Н, 3CH_3 + 6CH_2); 3,14–3,26 м (2Н, CH_2); 5,83 д (J 10,6 Гц, 1Н, H^3); 6,55–8,38 м (11Н, Ar + H^4). Найдено, мас. %: С 80,15; Н 7,22; N 2,80. $\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{NO}_3$. Вычислено, мас. %: С 80,29; Н 7,15; N 2,84.

1'-Изопропил-3',3'-диметил-6-оксоспиро(2Н-1,5-диоксахризен-2,2'-индолин) 2г. Выход 6%, т. пл. 255–256 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1720, 1620, 1600. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1,15–1,42 м (12Н, 4CH_3), 3,83 м (1Н, CH); 5,80 д (J 10,4 Гц, 1Н, H^3); 6,71–8,39 м (11Н, Ar + H^4). Найдено, мас. %: С 79,51; Н 6,06; N 3,28. $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{NO}_3$. Вычислено, мас. %: С 79,41; Н 5,95; N 3,31.

1'-Бензил-3',3'-диметил-6-оксоспиро(2Н-1,5-диоксахризен-2,2'-индолин) 2д. Выход 64%, т. пл. 172–173 °С. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1740, 1630, 1600. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1,32, 1,37 оба с (6Н, гем 2CH_3); 4,21 д (J 16,5 Гц, 1Н, CH_2); 4,59 д (J 16,5 Гц, 1Н, CH_2); 5,88 д (J 10,7 Гц, 1Н, H^3); 6,32–8,38 м (16Н, Ar + H^4). Найдено, мас. %: С 81,42; Н 5,30; N 3,08. $\text{C}_{32}\text{H}_{25}\text{NO}_3$. Вычислено, мас. %: С 81,51; Н 5,34; N 2,97.

1'-(2-Гидроксиэтил)-3',3'-диметил-6-оксоспиро(2Н-1,5-диоксахризен-2,2'-индолин) 2е. Выход

16%, т.пл. 85–86 °С. ИК-спектр, ν , см⁻¹: 1720, 1610. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ , м. д.: 1,21, 1,33 оба с (6H, гем 2CH₃); 1,83 т (1H, OH); 3,37–3,83 м (4H, 2CH₂); 5,84 д (*J* 10,5 Гц, 1H, H³); 6,67–8,39 м (11H, Ar + H⁴). Найдено, мас. %: C 76,25; H 5,31; N 3,35. C₂₇H₂₃NO₄. Вычислено, мас. %: C 76,22; H 5,45; N 3,29.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-03-32561) и Программы развития Южного федерального университета на 2007 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Metelitsa A.V., Knyazhansky M.I., Ivanitsky V.V., Nikolaeva O.G., Palchikov V.A., Panina A.P., Shelepin N.E., Minkin V.I. Photochromism spiropyrans of cumarine series. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1994. V. 246. P. 37–40.
2. Иваницкий В.В., Николаева О.Г., Метелица А.В., Волбушко Н.В., Лукьянов Б.С., Палчков В.А., Шелепин Н.Е. Фотохромные спиропираны кумаринового ряда // Химия гетероцикл. соедин. 1992. С. 601–604.

SYNTHESIS AND PHOTOCROMIC PROPERTIES OF NOVEL SPIROPYRANS CONTAINING BENZOPYRANONE MOIETY

O.G. Nikolaeva, E.B. Gaeva, E.N. Shepelenko, A.V. Tsukanov,
A.V. Metelitsa, B.S. Lukyanov, A.D. Dubonosov, V.A. Bren,
academician of RAS V.I. Minkin

New indoline spiropyrans containing benzopyranone moiety in chromene part of the molecule were synthesized. Their solutions in toluene and ethanol reveal photochromic properties. Irradiation with 365 nm light affords merocyanine form. The time of thermal relaxation to the initial spiroform considerably rises with increasing of solvent polarity.

REFERENCES

1. Metelitsa A.V., Knyazhansky M.I., Ivanitsky V.V., Nikolaeva O.G., Palchikov V.A., Panina A.P., Shelepin N.E., Minkin V.I. 1994. Photochromism of spiropyrans of coumarin series. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 246: 37–40. (In English).
2. Ivanitskii V.V., Nikolaeva O.G., Metelitsa A.V., Volbushko N.V., Lukyanov B.S., Palchikov V.A., Shelepin N.E. 1992. Photochromic coumarin spiropyranes. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 28(5): 503–506. (In English).